

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 723 810 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
31.07.1996 Patentblatt 1996/31

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 23/52, B01J 23/58,**  
**C07C 67/055**

(21) Anmeldenummer: 96100677.2

(22) Anmeldetag: 18.01.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: 23.01.1995 DE 19501891

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:  
• Tacke, Thomas Dr.  
D-61381 Friedrichsdorf (DE)

- Müller, Herbert, Dr.  
D-63755 Alzenau (DE)
- Ohlrogge, Uwe, Dr.  
D-63456 Hanau (DE)
- Daly, Francis P., Dr.  
Murray, KY 41701 (US)
- Lansink-Rotgerink, Hans, Dr.  
D-63864 Glattbach (DE)
- Krause, Helmfried  
D-63517 Rodenbach (DE)

(54) **Katalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung für die Produktion von Vinylacetatmonomer**

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zu seiner Herstellung für die Produktion von Vinylacetatmonomer durch aufeinanderfolgendes Imprägnieren des Trägers mit einer basischen Lösung und einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung, wobei die Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgt, Waschen des Trägers zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile und Reduzieren der auf dem Träger ausgefällten unlöslichen Verbindungen vor oder nach dem Waschen, Trocknen der so erhaltenen Katalysatorvorstufe und abschließendes Imprägnieren mit Alkaliacetat. Aktivität und Selektivität des Katalysators, seine mechanische Festigkeit, die Edelmetallhaftung und die Edelmetalldispersion auf dem Träger können verbessert werden, wenn der Träger in einer Vorbehandlung mit Salzen, welche als Kationen Elemente der Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems und als Anionen Elemente der Gruppe VIIA oder komplexe Anionen wie Nitrat, Sulfat oder Anionen organischer Säuren wie Acetat und Lactat enthalten, imprägniert und anschließend bei Temperaturen von wenigstens 160°C getrocknet und calciniert wird. Darüber hinaus betrifft die Erfindung einen Katalysator und ein Verfahren zu seiner Herstellung für die Produktion von Vinylacetatmonomer, der durch eine Gasphasenreduktion mit Formiergas bei Temperaturen zwischen 350 und 550°C erhältlich ist.

EP 0 723 810 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator für die Produktion von Vinylacetatmonomer (VAM), welcher auf einem Träger aus Siliziumdioxid, Alumosilikat oder Aluminiumoxid als katalytisch aktive Komponenten Palladium, Gold und Alkaliverbindungen enthält, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

Gold, Palladium und Alkaliverbindungen enthaltende Trägerkatalysatoren werden für die Produktion von Vinylacetat verwendet. Dazu werden Ethen, Essigsäure und molekularer Sauerstoff bzw. Luft in der Gasphase, gegebenenfalls unter Zusatz von Inertgasen, bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart des Trägerkatalysators zur Reaktion gebracht.

Ein solches Produktionsverfahren wird in den Patentschriften DE 16 68 088 und US 4,048,096 beschrieben. Diese Patentschriften offenbaren auch ein Verfahren zur Herstellung der Gold, Palladium und Alkaliverbindungen enthaltenden Trägerkatalysatoren. Je nach Ausführungsform werden Katalysatoren mit homogener Edelmetallverteilung über den Trägerquerschnitt und mit mehr oder weniger ausgeprägtem Schalenprofil erhalten.

Diese Katalysatoren werden gewöhnlich durch Imprägnieren der Träger mit einer basischen Lösung und einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung erhalten, wobei die Imprägnierungen gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgen. Anschließend wird der Träger zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile gewaschen. Vor oder nach dem Waschen werden die auf dem Träger ausgefällten unlöslichen Edelmetallverbindungen reduziert. Die so erhaltene Katalysatorvorstufe wird getrocknet und zur Aktivierung des Katalysators mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen imprägniert, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln. Bevorzugte Alkaliverbindungen sind Kaliumverbindungen, insbesondere Kaliumacetat.

Die Reduktion des Katalysators kann in der wäßrigen Phase oder in der Gasphase vorgenommen werden. Zur Reduktion in der wäßrigen Phase eignen sich zum Beispiel Formaldehyd oder Hydrazin. Die Reduktion in der Gasphase kann mit Wasserstoff beziehungsweise Formiergas (95 Vol.-% N<sub>2</sub> + 5 Vol.-% H<sub>2</sub>) oder Ethen vorgenommen werden. Gemäß der EP 0 634 209 erfolgt die Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 40 und 260°C, bevorzugt zwischen 70 und 200°C. Häufig wird der Katalysator jedoch erst nach der Aktivierung mit Alkaliacetat direkt im Produktionsreaktor mit Ethen reduziert.

Im Produktionsprozeß wird der Katalysator erst langsam mit den Reaktanden belastet. Während dieser Anfahrphase erhöht sich die Aktivität des Katalysators und erreicht gewöhnlich erst nach Tagen oder Wochen ihr endgültiges Niveau.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Trägerkatalysator für die Produktion von Vinylacetatmonomer anzugeben, welcher bei gleicher beziehungsweise verbesserter Selektivität eine höhere Aktivität als konventionelle Katalysatoren aufweist. Weiterhin soll ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch einen Trägerkatalysator gelöst, welcher auf einem Träger aus Siliziumdioxid, Alumosilikat oder Aluminiumoxid als katalytisch aktive Komponenten Palladium, Gold und Alkaliacetat enthält. Der Katalysator mindestens ein Element aus den Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems der Elemente enthält.

Der Katalysator kann nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden. Die zusätzlichen Elemente werden dabei durch eine Vorbehandlung des Trägers in den Träger eingebracht. Diese Vorbehandlung, im folgenden auch als Modifizierung bezeichnet, besteht aus einer Imprägnierung des Trägers mit Salzen, welche als Kationen Elemente der Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems und als Anionen Elemente der Gruppe VIIA oder komplexe Anionen wie Nitrat, Sulfat, Carbonat oder Anionen organischer Säuren wie Acetat und Lactat enthalten. Zur Imprägnierung können auch Organometallverbindungen, insbesondere Alkoholate, oder andere Vorstufen dieser Elemente verwendet werden. Anschließend wird der vorbehandelte Träger getrocknet und bei Temperaturen von wenigstens 160°C calciniert.

Es hat sich als günstig erwiesen, die Träger durch die Vorbehandlung mit den Kationen in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Trägers vorzubelegen. Bevorzugt werden Kationen aus den Gruppen IIIA und IVB des Periodensystems der Elemente, insbesondere Aluminium, Zirkon oder Titan, in Form ihrer wasserlöslichen Salze (Acetate, Nitrate, Chloride) verwendet. Die Träger können mit einzelnen Kationen oder mit beliebigen Kombinationen von Kationen aus den genannten Gruppen des Periodensystems vorbehandelt werden.

Als Trägermaterial für den Katalysator eignen sich Siliziumdioxid, Alumosilikate oder Aluminiumoxid. Bei Siliziumdioxid kann es sich um gefällte oder auch durch Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid erhaltene sogenannte pyrogene Kieselsäure handeln. Wichtig ist, daß die Katalysatorträger unter den Reaktionsbedingungen des katalytischen Prozesses, insbesondere unter dem Einfluß von Essigsäure, ihre mechanische Festigkeit behalten. Vorteilhaft sind solche Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche größer als 10 m<sup>2</sup>/g aufweisen, insbesondere eine spezifische Oberfläche von 50 - 250 m<sup>2</sup>/g.

Die Katalysatorträger können als Strangpreßlinge, Tabletten, Ringe oder in anderen für Festbettkatalysatoren üblichen Formen vorliegen. Die äußeren Abmessungen liegen gewöhnlich im Bereich zwischen 2 und 15 mm. Im Falle von pyrogener Kieselsäure eignen sich zum Beispiel die in der DE 38 03 895 C1 und DE 39 12 504 A1 beschriebenen Preßlinge.

Nach Trocknen und Calcinieren der vorbehandelten Katalysatorträger werden sie mit einer Palladium und Gold enthaltenden Lösung imprägniert. Gleichzeitig mit der edelmetallhaltigen Lösung oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander werden die Katalysatorträger mit einer basischen Lösung imprägniert, welche ein oder mehrere basische Verbindungen enthalten kann. Die basische Verbindung oder Verbindungen dienen zur Überführung des Palladiums und Golds in ihre Hydroxide.

Die Verbindungen in der basischen Lösung können aus Alkalihydroxiden, Alkalibicarbonaten, Alkalicarbonaten, Alkalisilikaten oder Mischungen davon bestehen. Bevorzugt werden Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid verwendet.

Zur Herstellung der edelmetallhaltigen Lösung können als Palladiumsalze beispielsweise Palladiumchlorid, Natrium- bzw. Kaliumpalladiumchlorid oder Palladiumnitrat verwendet werden. Als Goldsalze eignen sich Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogold(III)-säure. Vorzugsweise wird von Kaliumpalladiumchlorid beziehungsweise Natriumpalladiumchlorid und Tetrachlorogoldsäure ausgegangen.

Das Imprägnieren des Trägers mit der basischen Lösung beeinflusst die Abscheidung der Edelmetalle im Trägermaterial. Die basische Lösung kann entweder gleichzeitig mit der Edelmetalllösung oder in beliebiger Reihenfolge mit dieser Lösung mit dem Katalysatorträger in Kontakt gebracht werden. Bei aufeinanderfolgender Imprägnierung des Trägers mit den beiden Lösungen kann nach dem ersten Imprägnierschritt eine Zwischentrocknung vorgenommen werden.

Bevorzugt werden die Katalysatorträger zuerst mit der basischen Verbindung imprägniert. Die anschließende Imprägnierung mit der Palladium und Gold enthaltenden Lösung führt zur Ausfällung von Palladium und Gold in einer oberflächlichen Schale auf den Katalysatorträgern. Die umgekehrte Reihenfolge der Imprägnierungen führt im allgemeinen zu einer mehr oder weniger homogenen Verteilung der Edelmetalle über den Querschnitt der Katalysatorträger. Bei geeigneter Verfahrensführung können jedoch auch bei umgekehrter Imprägnier-Reihenfolge Katalysatoren mit definierter Schale erhalten werden (siehe z. B. US 4,048,096). Katalysatoren mit homogener oder nahezu homogener Edelmetall-Verteilung weisen im allgemeinen eine geringere Aktivität und Selektivität auf.

Katalysatoren mit Schalendicken von unter 1 mm, bevorzugt von etwa unter 0,5 mm, sind besonders geeignet. Die Schalendicke wird durch die Menge der auf das Trägermaterial aufgetragenen basischen Verbindung relativ zur gewünschten Menge der Edelmetalle beeinflusst. Je höher dieses Verhältnis ist, desto geringer wird die Dicke der sich ausbildenden Schale. Das für eine gewünschte Schalendicke erforderliche Mengenverhältnis von basischer Verbindung zu den Edelmetallverbindungen hängt von der Beschaffenheit des Trägermaterials sowie von der gewählten basischen Verbindung und den Edelmetallverbindungen ab. Das erforderliche Mengenverhältnis wird zweckmäßigerweise durch wenige Vorversuche ermittelt. Die sich ergebende Schalendicke kann dabei in einfacher Weise durch Aufschneiden der Katalysatorteilchen ermittelt werden.

Die minimal notwendige Menge der basischen Verbindung ergibt sich aus der stöchiometrisch berechneten Menge an Hydroxidionen, die zur Überführung des Palladiums und Golds in die Hydroxide benötigt werden. Als Richtwert gilt, daß die basische Verbindung für eine Schalendicke von 0,5 mm in einem 1 bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß angewendet werden muß.

Die Katalysatorträger werden nach dem Verfahren der Porenvolumenimprägnierung mit den basischen Verbindungen und den Edelmetallsalzen belegt. Wird mit Zwischentrocknung gearbeitet, wählt man die Volumina der beiden Lösungen so, daß sie jeweils etwa 90 bis 100 % der Aufnahmekapazität des Trägermaterials entsprechen. Wird auf die Zwischentrocknung verzichtet, so muß die Summe der Einzelvolumina der beiden Imprägnierlösungen der obigen Bedingung entsprechen, wobei die Einzelvolumina im Verhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 zueinander stehen können. Bevorzugt wird ein Volumenverhältnis von 3 : 7 bis 7 : 3, insbesondere von 1 : 1, angewendet. Als Lösungsmittel wird in beiden Fällen bevorzugt Wasser verwendet. Es können aber auch geeignete organische oder wäßrig-organische Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Umsetzung der Edelmetallsalzlösung mit der basischen Lösung zu unlöslichen Edelmetallverbindungen erfolgt langsam und ist je nach Präparationsmethode im allgemeinen erst nach 1 bis 24 Stunden abgeschlossen. Danach werden die wasserunlöslichen Edelmetallverbindungen mit Reduktionsmitteln behandelt. Es kann eine Naßreduktion zum Beispiel mit wäßrigem Hydrazinhydrat oder eine Gasphasenreduktion mit Wasserstoff, Ethen oder auch Methanoldämpfen vorgenommen werden. Die Reduktion kann bei Normaltemperatur oder erhöhter Temperatur und bei Normaldruck oder erhöhtem Druck erfolgen. Bevorzugt wird eine Naßreduktion mit wäßrigem Hydrazinhydrat oder eine Gasphasenreduktion mit Formiergas angewendet.

Vor beziehungsweise nach der Reduktion der Edelmetallverbindungen wird das auf dem Träger gegebenenfalls vorhandene Chlorid durch eine gründliche Waschung entfernt. Nach der Waschung sollte der Katalysator weniger als 500, besser weniger als 200 ppm, Chlorid enthalten.

Die nach der Reduktion erhaltene Katalysatorvorstufe wird getrocknet und abschließend mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen imprägniert, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln. Vorzugsweise wird mit Kaliumacetat imprägniert. Hierbei wird wieder bevorzugt die Porenvolumenimprägnierung angewendet, das heißt die benötigte Menge Kaliumacetat wird in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, gelöst, dessen Volumen etwa der Aufnahmekapazität des vorgelegten Trägerma-

terials für das gewählte Lösungsmittel entspricht. Dieses Volumen ist etwa gleich dem Gesamtporenvolumen des Trägermaterials.

Der fertige Katalysator wird anschließend bis auf eine Restfeuchte von weniger als 2 % getrocknet. Die Trocknung kann an Luft, gegebenenfalls auch unter Stickstoff als Inertgas, erfolgen.

Für die Synthese von Vinylacetatmonomer ist es zweckmäßig, den Katalysator mit 0,3 bis 4, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Palladium, 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-% Gold und 1 bis 10, vorzugsweise 3,5 bis 10 Gew.-% Kaliumacetat, jeweils bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Trägers, zu belegen. Im Fall von Katalysatorträgern mit einer Schüttdichte von 500 g/l entsprechen diese Konzentrationsangaben volumenbezogenen Konzentrationen von 1,5 bis 20 g/l Palladium, 0,5 bis 10 g/l Gold und 5 bis 50 g/l Kaliumacetat. Zur Anfertigung der Imprägnierlösungen werden die entsprechenden Mengen der Palladium- und Goldverbindungen in einem Volumen Wasser gelöst, welches etwa 90 bis 100 % der Wasseraufnahmekapazität des vorgelegten Trägermaterials entspricht.

Ebenso wird bei der Anfertigung der basischen Lösung verfahren.

Zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung der Katalysatorträger mit den genannten Kationen wird ebenfalls die Porenvolumenimprägnierung eingesetzt. Danach werden die Katalysatorträger bei erhöhten Temperaturen getrocknet und bei Temperaturen von 160 bis 800, bevorzugt 170 bis 700°C, calciniert.

Die auf vorbehandelten Trägern aufgetragenen Katalysatoren weisen eine höhere Aktivität bei der Herstellung von Vinylacetat als konventionelle Katalysatoren auf. Darüber hinaus wird bei den vorbehandelten Katalysatoren eine verbesserte Edelmetallhaftung beobachtet. Bei Verwendung von nicht vorbehandelten Katalysatorträgern treten beim Auswaschen der Chloride nach der Reduktion der Edelmetallverbindungen Edelmetallverluste auf. Diese Verluste betragen für Gold typischerweise etwa 10 % und für Palladium etwa 6 %. Demgegenüber verringern sich die Goldverluste auf ca. 6 % und die Palladiumverluste auf nur ca. 3 %, wenn die Katalysatorträger erfindungsgemäß vorbehandelt werden.

Überraschenderweise wird bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren auch eine erhöhte Einzelkornfestigkeit beobachtet. Sie liegt bei den erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren bei 70 N (Beispiel 2) beziehungsweise 78 N (Beispiel 1), während die konventionell hergestellten Trägerkatalysatoren nur eine Einzelkornfestigkeit von etwa 48 N aufweisen (Vergleichsbeispiel 1).

Auch die Edelmetalldispersion ist bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren verbessert. So wird zum Beispiel bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren ein CO-Wert (CO-Adsorption durch CO-Puls-Chemiesorption) als Maß für die Edelmetalldispersion von 0,186 ml CO/g Katalysator (Beispiel 1) gemessen, während der CO-Wert bei konventionellen Katalysatoren nur bei 0,158 ml CO/g Katalysator (Vergleichsbeispiel 1) liegt. Die Ursache für die verbesserte Dispersion der katalytisch aktiven Edelmetalle könnte die Beobachtung sein, daß die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß vorbehandelten Katalysatorträger sich durch die Imprägnierung mit der basischen Lösung, insbesondere mit Natronlauge oder Kalilauge, nicht verringert. Dagegen zeigen nicht vorbehandelte Träger bei Einwirkung der basischen Lösung eine zum Teil drastische Verminderung der spezifischen Oberfläche. Damit verbunden ist eine entsprechende Erniedrigung der Edelmetalldispersion der Katalysatoren.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung erhält man, wenn der Katalysator in der Gasphase mit einem wasserstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen reduziert wird. Die Gasphasenreduktion von Katalysatoren für die Synthese von Vinylacetatmonomer ist zwar schon bekannt. Sie wird jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen vorgenommen. So schreibt zum Beispiel die US 4,370,492 eine Reduktion bei Temperaturen zwischen 40 und 260, bevorzugt zwischen 70 und 200°C, vor.

Überraschenderweise zeigte sich, daß Katalysatoren, die im Temperaturbereich zwischen 300 und 550, vorzugsweise zwischen 350 und 500°C mit Formiergas reduziert werden, deutlich höhere Aktivitäten für die Synthese von Vinylacetatmonomer bei gleichzeitig erhöhter Selektivität aufweisen. Dies gilt insbesondere auch für Katalysatoren, deren Träger nicht mit Kationen vorbehandelt wurden.

#### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein konventioneller Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 von Südcemie hergestellt. Die Trägerteilchen sind kugelförmig mit einem Durchmesser von etwa 5 mm und besitzen eine spezifische Oberfläche von 160 bis 175 m<sup>2</sup>/g, eine Schüttdichte von 600 g/l und ein Gesamtporenvolumen von 0,68 cm<sup>3</sup>/g. Die Konzentrationen der Imprägnierlösungen wurden so gewählt, daß der fertige Katalysator 3,3 g Palladium, 1,5 g Gold und 30 g Kaliumacetat pro Liter Schüttvolumen des Katalysatorträgers enthielt, was einer Konzentration von 0,55 Gew.-% Palladium, 0,25 Gew.-% Gold und 5 Gew.-% Kaliumacetat, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Trägers, entsprach.

In einem ersten Schritt wurden die Träger zunächst mit einer Lösung von Kaliumhydroxid imprägniert. Die Konzentration der Lösung an Kaliumhydroxid war so bemessen, daß nach dem Imprägnieren ein stöchiometrischer Überschuß an Kaliumhydroxid auf dem Träger von 620 % vorlag.

Nach dem Trocknen der Katalysatorträger wurden sie mit einer wäßrigen Lösung aus Tetrachlorogoldsäure und Kaliumpalladiumchlorid imprägniert. Nach 20 Stunden wurden die unlöslichen Edelmetallverbindungen in der wäßrigen

Phase mit Hydrazinhydrat während der Dauer von 4 Stunden reduziert. Danach wurden die Katalysatorträger chloridfrei gewaschen und getrocknet, bevor sie mit einer Kaliumacetatlösung imprägniert und erneut getrocknet wurden. Vor der Imprägnierung mit Kaliumacetat betrug die spezifische Oberfläche des Katalysators nach DIN 66 132 nur noch 60 - 70 m<sup>2</sup>/g. Durch die Imprägnierung beziehungsweise Aktivierung mit Kaliumacetat ging die spezifische Oberfläche des Katalysators auf 41 m<sup>2</sup>/g zurück.

Die CO-Adsorption des Katalysators vor der Aktivierung lag bei 0,158 ml CO/g Katalysator. Die Bruchfestigkeit bzw. Einzelkornfestigkeit oder Druckfestigkeit des aktivierten Katalysators wurde zu 48 N bestimmt (bei radialer Messung). Die Dicke seiner edelmetallhaltigen äußeren Schale betrug 0,3 mm.

#### 10 Beispiel 1

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Katalysatorträger wurden jedoch vorher mit Aluminiumchlorid imprägniert. Als Katalysatorträger wurde wieder der Aluminosilikatträger KA 160 von Südchemie eingesetzt.

15 Hierzu wurde eine wäßrige Lösung aus Aluminiumchloridhydrat angesetzt, deren Konzentration so bemessen war, daß 0,11 Mol Aluminiumchloridhydrat pro 200 g Trägermaterial vorlagen. Nach diesem Imprägnierschritt wurden die Katalysatorträger bei 150 - 180°C für die Dauer von 2 Stunden getrocknet und calciniert.

Vor der Imprägnierung mit Kaliumacetat betrug die spezifische Oberfläche des Katalysators noch 140 - 150 m<sup>2</sup>/g. Durch die Aktivierung mit Kaliumacetat ging die spezifische Oberfläche des Katalysators auf 94 m<sup>2</sup>/g zurück.

20 Die CO-Adsorption des Katalysators vor der Aktivierung betrug 0,186 ml CO/g Katalysator. Die Bruchfestigkeit des aktivierten Katalysators wurde zu 78 N bestimmt. Seine edelmetallhaltige äußere Schale besaß eine Dicke von 0,3 mm.

#### Beispiel 2:

25 Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Der Katalysatorträger wurde jedoch vorher erfindungsgemäß mit Zirkoniumacetat imprägniert. Als Katalysatorträger wurde der Aluminosilikatträger KA 160 von Südchemie verwendet.

Es wurde eine wäßrige Lösung aus Zirkoniumacetat angesetzt, deren Konzentration so bemessen war, daß 0,11 mol Zirkoniumacetat pro 200 g Trägermaterial vorlagen. Nach diesem Imprägnierschritt wurde der Katalysatorträger bei 150 - 180°C für die Dauer von 2 Stunden getrocknet und calciniert. Ansonsten wurde der Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt.

Vor der Imprägnierung mit Kaliumacetat betrug die spezifische Oberfläche des Katalysators noch 140 m<sup>2</sup>/g. Durch die Imprägnierung mit Kaliumacetat verringerte sich die spezifische Oberfläche des Katalysators auf 94 m<sup>2</sup>/g.

30 Die CO-Adsorption des Katalysators vor der Aktivierung mit Kaliumacetat lag bei 0,168 ml CO/g Katalysator. Die Bruchfestigkeit des aktivierten Katalysators betrug 70 N. Seine edelmetallhaltige äußere Schale besaß eine Dicke von 0,3 mm.

#### Vergleichsbeispiel 2:

40 Es wurde ein konventioneller Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator analog zu Vergleichsbeispiel 1 auf einem Katalysatorträger aus pyrogener Kieselsäure (AEROSIL-Träger 350 von Degussa; spezifische Oberfläche 180 m<sup>2</sup>/g; Schüttdichte 490 g/l; gesamtes Porenvolumen 0,8 cm<sup>3</sup>/g; Tabletten von 6 mm Durchmesser und 5,5 mm Höhe) hergestellt. Die Konzentration der Imprägnierlösungen wurden so gewählt, daß der fertige Katalysator 2,71 g Palladium, 1,23 g Gold und 24,6 g Kaliumacetat pro Liter Schüttvolumen des Katalysatorträgers enthielt. Dies entsprach einer Konzentration von 0,55 Gew.-% Pd, 0,25 Gew.-% Au und 5,0 Gew.-% Kaliumacetat bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Trägermaterials. Ansonsten wurde der Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt.

Die CO-Adsorption des Katalysators vor der Aktivierung betrug 0,144 ml CO/g Katalysator. Seine Schalendicke wurde zu 0,5 mm bestimmt.

#### 50 Beispiel 3:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 2 beschrieben hergestellt. Der Katalysatorträger wurde jedoch vorher erfindungsgemäß mit Aluminiumchloridhydrat imprägniert. Die Imprägnierung mit Aluminiumchloridhydrat wurde wie in Beispiel 1 beschrieben vorgenommen. Als Katalysatorträger wurde der aus pyrogener Kieselsäure hergestellte Träger von Vergleichsbeispiel 2 verwendet.

Die CO-Adsorption des Katalysators vor der Aktivierung mit Kaliumacetat lag bei 0,314 ml CO/g Katalysator.

**Anwendungsbeispiel 1:**

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren aus den vorangegangenen Beispielen wurden während einer Langzeitprüfung über die Dauer von bis zu 200 Stunden gemessen. Die Aktivität der Katalysatoren steigt während einer Formierphase, die mehrere Stunden oder Tage betragen kann, kontinuierlich an und erreicht erst nach Abschluß dieser Phase einen konstanten Wert. Die in Tabelle 1 angegebenen Meßwerte wurden erst nach Abschluß der jeweiligen Formierphase gewonnen.

Zur Prüfung wurden die Katalysatoren der Vergleichsbeispiele 1 und 2 sowie der Beispiele 1 bis 3 in einem mit Öl beheizten Strömungsrohrreaktor (Reaktorlänge 800 mm, Innendurchmesser 24,8 mm) bei Normaldruck und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV = gas hourly space velocity) von  $400 \text{ h}^{-1}$  mit der folgenden Gaszusammensetzung untersucht: 76,0 Vol.-% Ethen, 18,0 Vol.-% Essigsäure, 6,0 Vol.-% Sauerstoff.

Je nach Aktivität und Selektivität der Katalysatoren wurde die Reaktortemperatur im Temperaturbereich von 130 - 145 °C so eingeregelt, daß die Temperatur in der Mitte des Katalysatorbettes zwischen 150 und 160 °C lag.

Die Reaktionsprodukte wurden im Ausgang des Reaktors kondensiert und mittels Gaschromatographie auf ihre Zusammensetzung untersucht. Als Maß für die Katalysatoraktivität wurde die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators in Gramm Vinylacetatmonomer pro Stunde und Liter Katalysatorvolumen ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}})$ ) bzw. in Gramm Vinylacetatmonomer pro Stunde und Kilogramm Katalysator ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}})$ ) bestimmt. Kohlendioxid, welches insbesondere durch die Verbrennung von Ethen gebildet wird, wurde im Abgas des Reaktors gemessen und zur Beurteilung der Katalysatorselektivität herangezogen.

In Tabelle 1 sind die Testergebnisse der auf den vorbehandelten Katalysatorträgern hergestellten Katalysatoren B1, B2 und B3 im Vergleich zu den auf den nicht vorbehandelten Katalysatorträgern hergestellten Katalysatoren (Vergleichskatalysatoren) VB1 und VB2 dargestellt.

Tabelle 1:

Katalysator	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}}} \right]$	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> im Abgas [Vol.-%]	Katalysator- temperatur [°C]
VB 1	49,2	76,2	1,1	159
B 1	64,7	100,3	1,7	155
B 2	53,7	83,3	1,5	155
VB 2	48,4	98,3	1,2	155
B 3	58,8	119,3	1,4	152

Die Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine deutlich gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetatmonomer bei vergleichbarer Bildung von CO<sub>2</sub> ermöglichen.

Der Katalysator auf dem Träger aus modifizierter pyrogener Kieselsäure (Beispiel 3) weist gewichtsbezogen eine deutlich höhere Raum-Zeit-Ausbeute auf als die Katalysatoren auf dem Träger aus modifiziertem Aluminosilikat KA 160 (Beispiele 1 und 2). Der Katalysator nach Beispiel 3 ist darüberhinaus selektiver als der entsprechende Katalysator nach Beispiel 1.

**Vergleichsbeispiel 3:**

Es wurde ein konventioneller Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Aluminosilikatträger KA 160 hergestellt. Die Konzentration der Imprägiertlösungen wurde so gewählt, daß der fertige Katalysator 3,3 g Palladium, 1,5 g Gold und 30 g Kaliumacetat pro Liter Schüttvolumen des Katalysatorträgers enthielt. Dies entsprach einer Konzentration von 0,55 Gew.-% Palladium, 0,25 Gew.-% Gold und 5,0 Gew.-% Kaliumacetat bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Trägers.

In einem ersten Schritt wurde der Träger zunächst mit einer basischen Lösung aus Natriumhydroxid in Wasser imprägniert. Das Volumen der wäßrigen NaOH-Lösung entsprach 50 Prozent der Wasseraufnahme des trockenen Trägers. Nach der Imprägnierung mit Natriumhydroxid wurde der Träger unmittelbar ohne Zwischentrocknung mit einer wäßrigen Edelmetalllösung aus Natriumpalladiumchlorid und Tetrachlorogoldsäure imprägniert, deren Volumen ebenfalls 50 % der Wasseraufnahmekapazität des trockenen Trägermaterials entsprach.

Nach einer Wartezeit von 1,5 Stunden zwecks Hydrolyse der Edelmetallverbindungen wurden die Trägerteilchen chlorfrei gewaschen.

Der Katalysator wurde getrocknet und wie in der EP 0 634 209 beschrieben bei 150°C in der Gasphase mit Formiergas reduziert. Danach wurde der Katalysator mit einer wäßrigen Kaliumacetat-Lösung imprägniert und erneut getrocknet. Die Trocknung wurde in der Gasphase mit Stickstoff durchgeführt.

Die Konzentration der basischen Lösung an Natriumhydroxid war so bemessen, daß sich auf den Trägerteilchen eine edelmetallhaltige Schale von 0,3 mm Dicke ausbildete.

#### Vergleichsbeispiel 4:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 3 beschrieben hergestellt. Als Katalysatorträger wurde der Alumosilikatträger KA 160 verwendet. Der Katalysator wurde im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 2 jedoch nicht mit Formiergas in der Gasphase, sondern in wäßriger Phase mit Hydrazin reduziert.

#### Vergleichsbeispiel 5:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 3 beschrieben hergestellt. Als Katalysatorträger wurde der Alumosilikatträger KA 160 verwendet. Der Katalysator wurde im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 3 jedoch nicht mit Formiergas, sondern mit Ethen in der Gasphase bei 150 °C reduziert.

#### Beispiel 4:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 3 hergestellt. Als Katalysatorträger wurde der Alumosilikatträger KA 160 verwendet. Der Katalysator wurde im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 3 jedoch nicht bei 150 °C, sondern bei 450 °C in der Gasphase mit Formiergas reduziert.

#### Anwendungsbeispiel 2

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen 3, 4 und 5 und aus Beispiel 4 wurden während einer Prüfung über die Dauer von bis zu 24 Stunden gemessen.

Die Katalysatoren wurden in einem mit Öl beheizten Strömungsrohrreaktor (Reaktorlänge 710 mm, Innendurchmesser 23,7 mm) bei Normaldruck und einer Raumgeschwindigkeit (GHSV) von 400 h<sup>-1</sup> mit der folgenden Gaszusammensetzung geprüft: 75 Vol.-% Ethen, 16,6 Vol.-% Essigsäure, 8,3 Vol.-% Sauerstoff. Die Katalysatoren wurden im Temperaturbereich von 120 bis 165 °C, gemessen im Katalysatorbett, untersucht.

Die Reaktionsprodukte wurden im Ausgang des Reaktors mittels on-line Gaschromatographie analysiert. Als Maß für die Katalysatoraktivität wurde die Raum-Zeit-Ausbeute des Katalysators in Gramm Vinylacetat-Monomer pro Stunde und Liter Katalysatorvolumen ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{l}_{\text{Kat}})$ ) bzw. in Gramm Vinylacetat-Monomer pro Stunde und Kilogramm Katalysator ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}})$ ) bestimmt. Kohlendioxid, das insbesondere durch die Verbrennung von Ethen gebildet wird, wurde ebenfalls bestimmt und zur Beurteilung der Katalysatorselektivität herangezogen.

In Tabelle 2 sind die Untersuchungsergebnisse an den Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen 3, 4 und 5 sowie aus Beispiel 4 dargestellt.



Tabelle 2:

Katalysator	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}}} \right]$	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> im Abgas [Vol.-%]	Katalysator- temperatur [°C]
VB 3	24,5	38,0	0,81	156
VB 4	57,2	88,6	3,76	155
VB 5	94,7	146,8	4,44	155
B 4	108,8	168,6	3,33	153

Das Beispiel 4 zeigt, daß der bei 450°C mit Formiergas reduzierte Katalysator eine deutlich gesteigerte Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetatmonomer ermöglicht.

Wird der Katalysator wie im Vergleichsbeispiel 3 beschrieben bei 150 °C mit Formiergas in der Gasphase reduziert, so ergibt sich lediglich eine sehr geringe Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetatmonomer. Die Reduktion in flüssiger Phase mit Hydrazin (Vergleichsbeispiel 4) bzw. mit Ethen in der Gasphase bei 150 °C (Vergleichsbeispiel 5) führt zu Katalysatoren mit deutlich verbesserter Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetatmonomer. Wird der Katalysator nun wie im Beispiel 4 beschrieben bei 450 °C in der Gasphase mit Formiergas reduziert, so kann die Raum-Zeit-Ausbeute an Vinylacetatmonomer überraschenderweise nochmals deutlich gesteigert werden. Im Vergleich zu den weniger selektiven Katalysatoren aus den Vergleichsbeispielen 4 und 5 konnte auch die Selektivität deutlich gesteigert werden.

#### Vergleichsbeispiel 6:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 wie im Beispiel 4 beschrieben hergestellt. Der Katalysatorträger wurde jedoch vorher mit Lanthannitrat imprägniert.

Hierzu wurde eine wäßrige Lösung aus Lanthannitrat angesetzt, deren Konzentration so bemessen war, daß 0,11 mol Lanthannitrat pro 200 g Trägermaterial vorlagen. Nach diesem Imprägnierschritt wurde der Katalysatorträger bei 150 - 180 °C für die Dauer von 2 Stunden getrocknet und calciniert.

#### Vergleichsbeispiel 7:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 wie im Vergleichsbeispiel 6 beschrieben hergestellt. Anstelle mit Lanthannitrat wurde der Katalysatorträger mit Wismutchlorid vorbehandelt.

#### Beispiel 5:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 wie im Vergleichsbeispiel 6 beschrieben hergestellt. Anstelle mit Lanthannitrat wurde der Katalysatorträger mit Titan(III)-chlorid vorbehandelt.

#### Beispiel 6:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 wie im Vergleichsbeispiel 6 beschrieben hergestellt. Anstelle mit Lanthannitrat wurde der Katalysatorträger mit Zirkoniumacetat vorbehandelt.

Die Katalysatoren der Beispiele B4 bis B6 und der Vergleichsbeispiele VB6 und VB7 wurden wie im Anwendungsbeispiel 2 beschrieben auf Aktivität und Selektivität geprüft. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.



Tabelle 3:

Katalysator	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}}} \right]$	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> im Abgas [Flächen-%]	Katalysator- temperatur [°C]
B 4	108,8	168,6	3,33	153
VB 6	53,7	83,2	1,41	147
VB 7	65,9	102,1	1,04	145
B 5	109,1	169,1	2,60	155
B 6	111,5	172,8	2,04	139

In Tabelle 3 sind die Katalysatortemperaturen angegeben, bei denen die Katalysatoren die jeweils höchste Raum-Zeit-Ausbeute ergaben.

Die Katalysatoren aus Vergleichsbeispiel 6 (Lanthan modifizierter Katalysatorträger) und aus Vergleichsbeispiel 7 (Wismut modifizierter Katalysatorträger) zeigen wesentlich schlechtere Leistungsdaten als die Katalysatoren der Beispiele B4 bis B6. Die Katalysatoren aus Beispiel 5 (Titan modifizierter Katalysatorträger) und aus Beispiel 6 (Zirkon modifizierter Katalysatorträger) sind noch etwas aktiver und selektiver als die Katalysatoren aus Beispiel 4 auf dem nicht modifizierten Katalysatorträger. Die Katalysatoren von Beispiel 6 (Zirkon modifizierter Katalysatorträger) ergeben die höchste Raum-Zeit-Ausbeute bei einer vergleichsweise sehr niedrigen Temperatur von 139 °C.

#### Beispiel 7:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 nach Beispiel 4 hergestellt.

Im Unterschied zum Katalysator nach Beispiel 4 wurde der Katalysator im vorliegenden Fall jedoch mit einem Edelmetallgehalt von 1,2 Gew.-% Palladium, 0,5 Gew.-% Gold und 5 Gew.-% Kaliumacetat hergestellt.

#### Beispiel 8:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 nach Beispiel 4 hergestellt.

Im Unterschied zum Katalysator nach Beispiel 4 wurde der Katalysator im vorliegenden Fall jedoch mit einem Edelmetallgehalt von 1,2 Gew.-% Palladium, 0,5 Gew.-% Gold und 5 Gew.-% Kaliumacetat hergestellt. Zusätzlich wurde der Katalysatorträger vor der Belegung mit Edelmetall mit Zirkoniumacetat wie in Beispiel 2 beschrieben imprägniert.

#### Beispiel 9:

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator auf dem Alumosilikatträger KA 160 nach Beispiel 8 hergestellt.

Abweichend von Beispiel 8 wurde der Katalysatorträger mit Aluminiumchloridhydrat wie in Beispiel 1 beschrieben vorbehandelt.

In Tabelle 4 sind die Testergebnisse der auf den vorbehandelten beziehungsweise modifizierten Katalysatorträgern hergestellten Katalysatoren im Vergleich zu dem auf dem nicht vorbehandelten Katalysatorträger hergestellten Katalysator aus Beispiel 7 dargestellt. Die Katalysatoren wurden wie im Anwendungsbeispiel 2 beschrieben untersucht.

Tabelle 4:

Katalysator	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}}} \right]$	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> im Abgas [Flächen-%]	Katalysator- temperatur [°C]
B 7	122,5	189,9	3,3	144
B 8	129,0	200,0	3,3	143
B 9	135,7	210,3	3,5	148
	145,5	225,5	5,6	155

Auch die Beispiele 8 und 9 zeigen, daß Katalysatoren auf modifizierten Katalysatorträgern bei vergleichbarer Selektivität eine deutlich erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute aufweisen.

**Beispiel 10:**

Es wurde eine Palladium-Gold-Kaliumacetat Katalysator nach Beispiel 4 hergestellt. Als Katalysatorträger wurde ein Träger aus pyrogener Kieselsäure wie in Vergleichsbeispiel 2 eingesetzt. Im Unterschied zum Katalysator nach Beispiel 4 wurde der Katalysator in diesem Fall mit einem Edelmetallgehalt von 1,2 Gew.-% Palladium, 0,5 Gew.-% Gold und 5 Gew.-% Kaliumacetat hergestellt.

**Beispiel 11:**

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator nach Beispiel 10 hergestellt.

Im Unterschied zum Beispiel 10 wurde der Katalysatorträger vor der Belegung mit Edelmetall mit Zirkoniumacetat wie in Beispiel 2 beschrieben imprägniert.

**Beispiel 12:**

Es wurde ein Palladium-Gold-Kaliumacetat-Katalysator nach Beispiel 11 hergestellt.

Im Unterschied zum Katalysator nach Beispiel 11 wurde der Katalysatorträger nach der Vorbehandlung mit Zirkoniumacetat nicht bei 150 bis 180° C getrocknet und calciniert, sondern zunächst bei 120°C getrocknet und dann bei 400°C für die Dauer von 1 bis 2 Stunden calciniert.

In Tabelle 5 sind die Testergebnisse der auf den vorbehandelten Katalysatorträgern hergestellten Katalysatoren im Vergleich zu dem auf dem nicht vorbehandelten Katalysatorträger hergestellten Katalysator aus Beispiel 10 dargestellt. Die Katalysatoren wurden wie im Anwendungsbeispiel 2 beschrieben untersucht.

Tabelle 5:

Katalysator	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{kat}}} \right]$	Aktivität $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> im Abgas [Flächen-%]	Katalysator- temperatur [°C]
B 10	83,2	168,9	2,00	135
B 11	103,9	210,9	1,93	133
B 12	107,8	218,8	1,81	132

Die Katalysatortestergebnisse in Tabelle 5 zeigen, daß die Katalysatoren nach Beispiel 11 und 12 auf modifizierten Katalysatorträgern im Vergleich zu dem Katalysator aus Beispiel 10 auf einem nicht modifizierten Katalysatorträger sowohl eine deutlich höhere Aktivität als auch eine niedrigere CO<sub>2</sub>-Bildung und damit eine höhere Selektivität aufweisen.

**Beispiel 13**

In den folgenden Beispielen wurde der AEROSOL-Träger 350 von Degussa (siehe Vergleichsbeispiel 2) durch Imprägnieren mit verschiedenen Titan- und Zirkonverbindungen modifiziert.

Zur Modifizierung von 100 g Träger mit 1,5 Gew.-% Titan wurden 33 g einer 15 %igen Titanchlorid-Lösung (TiCl<sub>3</sub>) mit Wasser auf 80 ml entsprechend dem Porenvolumen des Trägermaterials verdünnt. Mit dieser Lösung wurde das Trägermaterial imprägniert.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger bei 100°C während 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 600°C für die Dauer von 4 Stunden calciniert.

**Beispiel 14**

Zur Modifizierung von 100 g Träger mit 4 Gew.-% Titan wurden 85,93 g einer 15 %igen Titanchlorid-Lösung mit Wasser auf 80 ml verdünnt und zur Imprägnierung des Trägers über den Träger verteilt.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger bei 100°C während 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 600°C für die Dauer von 4 Stunden calciniert.

**Beispiel 15**

Zur Modifizierung von 100 g Träger mit 5 Gew.-% Titan wurden 35,5 g Tetrabutoxytitan (Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>) mit Butanol auf 80 ml verdünnt und über den Träger verteilt.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger bei 100°C während 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 600°C für die Dauer von 4 Stunden calciniert.

**Beispiel 16**

Zur Modifizierung von 100 g Träger mit 5 Gew.-% Zirkon wurden 21,03 g Tetrabutoxyzirkon (IV) mit Butanol auf 80 ml verdünnt und über den Träger verteilt.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger bei 100°C während 3 Stunden im Trockenschrank getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 600°C für die Dauer von 4 Stunden calciniert.

**Beispiel 17**

Zur Modifizierung von 100 g Träger mit 8 Gew.-% Zirkon wurden 28,23 g Zirkonylchlorid (ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O) in 62,37 g Wasser gelöst und über den Träger verteilt.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger über Nacht im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 500°C für die Dauer von 3 Stunden calciniert.

Die Druckfestigkeit der Trägerteilchen betrug vor der Modifizierung 101 N (radiale Messung). Nach der Modifizierung mit 8 Gew.-% Zirkon betrug die Druckfestigkeit 140 N.

#### **Beispiel 18**

Es wurden 100 g Träger wie in Beispiel 17 mit 8 Gew.-% Zirkon modifiziert. Zur Untersuchung des Einflusses der Calciniertemperatur auf die Erhöhung der Druckfestigkeit der Trägerteilchen wurde ein Drittel der Trägerteilchen 3 Stunden bei 200, ein weiteres Drittel 3 Stunden bei 400 und das letzte Drittel 3 Stunden bei 600°C calciniert.

Die Druckfestigkeit dieser Trägerteilchen betrugen 123 N (Calciniertemperatur bei 200°C), 153 N (Calciniertemperatur bei 400°C) und 148 N (Calciniertemperatur bei 600°C).

#### **Beispiel 19**

Der Zirkongehalt des Trägers von Beispiel 17 sollte durch eine erneute Imprägnierung weiter erhöht werden. Hierzu wurden 8,9 g Zirkonylchlorid ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) in 7,23 g Wasser gelöst und damit 14,95 g des Trägers imprägniert. Dadurch erhöhte sich der Zirkongehalt des Trägers auf 21,1 Gew.-%.

Nach 30 Minuten Einwirkzeit wurde der Träger über Nacht im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend im Ofen bei 500°C für die Dauer von 3 Stunden calciniert.

Die Druckfestigkeit der mit 21,1 Gew.-% modifizierten Trägerteilchen betrug 163 N.

#### **Patentansprüche**

1. Trägerkatalysator für die Produktion von Vinylacetatmonomer enthaltend auf einem Träger aus Siliziumdioxid, Aluminosilikat oder Aluminiumoxid als katalytisch aktive Komponenten Palladium, Gold und Alkaliacetat, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger zusätzlich mindestens ein Element aus den Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems der Elemente enthält.
2. Trägerkatalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zusätzlichen Elemente in einer Konzentration von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Trägers vorliegen.
3. Trägerkatalysator nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den zusätzlichen Elementen um Aluminium, Zirkon und/oder Titan handelt.
4. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Produktion von Vinylacetatmonomer durch Imprägnieren des Trägers mit einer basischen Lösung und einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung, wobei die Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgt, Waschen des Trägers zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile und Reduzieren der auf dem Träger ausgefällten unlöslichen Verbindungen vor oder nach dem Waschen, Trocknen der so erhaltenen Katalysatorvorstufe, und Imprägnieren mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger in einer Vorbehandlung mit Salzen, welche als Kationen Elemente der Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems und als Anionen Elemente der Gruppe VIIA oder komplexe Anionen wie Nitrat, Sulfat, Carbonat oder Anionen organischer Säuren wie Acetat und Lactat enthalten, oder mit Organometallverbindungen, insbesondere Alkoholaten, dieser Elemente imprägniert, bei erhöhten Temperaturen getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 800°C calciniert werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger durch die Vorbehandlung mit den Kationen in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Trägers vorbelegt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reduktion im Formiergas bei Temperaturen zwischen 300 und 550, bevorzugt zwischen 350 und 500°C durchgeführt wird.

7. Trägerkatalysator für die Produktion von Vinylacetatmonomer enthaltend auf einem Träger aus Siliziumdioxid, Aluminosilikat oder Aluminiumoxid als katalytisch aktive Komponenten Palladium, Gold und Alkaliacetat, erhältlich durch Imprägnieren des Trägers mit einer basischen Lösung, einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung, wobei die Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgt, Waschen des Trägers zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile, und Reduzieren der auf dem Träger ausgefallten unlöslichen Verbindungen vor oder nach dem Waschen, Trocknen der so erhaltenen Katalysatorvorstufe, und Imprägnieren mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, **dadurch gekennzeichnet**,  
 daß die Reduktion im Formiergas bei Temperaturen zwischen 350 und 550, bevorzugt zwischen 350 und 500°C durchgeführt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators für die Produktion von Vinylacetatmonomer enthaltend auf einem Träger aus Siliziumdioxid, Aluminosilikat oder Aluminiumoxid als katalytisch aktive Komponenten Palladium, Gold und Alkaliacetat durch Imprägnieren des Trägers mit einer basischen Lösung, einer Gold- und Palladiumsalze enthaltenden Lösung, wobei die Imprägnierung gleichzeitig oder nacheinander, mit oder ohne Zwischentrocknung erfolgt, Waschen des Trägers zur Entfernung gegebenenfalls vorhandener Chloridanteile, und Reduzieren der auf dem Träger ausgefallten unlöslichen Verbindungen vor oder nach dem Waschen, Trocknen der so erhaltenen Katalysatorvorstufe, und Imprägnieren mit Alkaliacetaten oder Alkaliverbindungen, die sich unter den Reaktionsbedingungen bei der Produktion von Vinylacetatmonomer ganz oder teilweise in Alkaliacetate umwandeln, **dadurch gekennzeichnet**,  
 daß die Reduktion im Formiergas bei Temperaturen zwischen 350 und 550, bevorzugt zwischen 350 und 500°C durchgeführt wird.
9. Verwendung der Katalysatoren nach einem der vorstehenden Ansprüche für die Produktion von Vinylacetatmonomer durch Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff an dem Katalysator in der Gasphase bei erhöhtem Druck.
10. Geformter Katalysatorträger aus Siliziumdioxid, Aluminosilikat oder Aluminiumoxid, **dadurch gekennzeichnet**,  
 daß der Träger mindestens ein Element aus den Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems der Elemente in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Trägers enthält.
11. Verfahren zur Herstellung eines geformten Katalysatorträgers nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**,  
 daß die Katalysatorträger mit Salzen, welche als Kationen Elemente der Gruppen IA, IIA, IIIA und IVB des Periodensystems und als Anionen Elemente der Gruppe VIIA oder komplexe Anionen wie Nitrat, Sulfat, Carbonat oder Anionen organischer Säuren wie Acetat und Lactat enthalten, oder mit Organometallverbindungen, insbesondere Alkoholaten, dieser Elemente imprägniert, bei erhöhten Temperaturen getrocknet und anschließend bei Temperaturen von 160 bis 800°C calciniert werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 10 0677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 431 478 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 12.Juni 1991 * Ansprüche 1-3 *	1,3,4,7, 9-11	B01J23/52 B01J23/58 C07C67/055
X	US-A-3 939 199 (FERNHOLZ HANS ET AL) 17.Februar 1976 * Anspruch 1 * * Spalte 6, Zeile 54 *	1	
A	US-A-4 321 409 (YOSHIDA YOSHINORI ET AL) 23.März 1982		
A	US-A-4 087 622 (NAKAMURA MICHIMIRO ET AL) 2.Mai 1978		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17.Mai 1996	Prüfer Thion, M
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldetermin veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.82 (P04-03)

(19) European Patent Office

(11) EP 0 723 810 A1

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Publication date: 07/31/1996 (51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 23/52, B01J 23/58,**  
Patentblatt 1996/31 **C07C 67/055**

(21) Application number: 96100777.2

(22) Application date: 01/18/1996

---

(84) Countries party to the convention: BE DE ES FR GB IT NL	• Mueller, Herbert, Dr. D-63755 Alzenau (DE)
(30) Priority: 01/23/1995 DE 19501891	• Ohlrogge, Uwe, Dr. D-63456 Hanau (DE)
(71) Applicant: Degussa AG D-60311 Frankfurt (DE)	• Daly, Francis, P., Dr. Murray, KY 41701 (US)
(72) Inventors: Taoke, Thomas, Dr. D-61381 Friedrichsdorf (DE)	• Lansink-Rotgerink, Hans, Dr. D-63864 Glattbach (DE)
	• Krass, Heimgfried D-63517 Rodenbach (DE)

---

(54) **Catalyst, Process for its Preparation and its Application for the Production of Vinyl Acetate Monomer**

(57) The invention concerns a catalyst and a process for its preparation for the production of vinyl acetate monomer by successive impregnating of the support with a basic solution and a solution containing gold and palladium salts and the impregnation occurs simultaneously or subsequently with or without intermediate drying, washing of the support in order to remove any possible portions of chloride present and reducing the insoluble compounds which precipitated on the support before or after washing, drying the catalyst precursor and subsequent impregnating with alkali acetate. The activity and selectivity of the catalyst, its mechanical strength, adhesion to noble metal and dispersion of noble metal on the support can be improved if the support is impregnated in a pretreatment with salts which contain as cations elements of the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the periodic system and if it contains as anions elements of the VIIA or complex anions such as nitrate, sulfate or anions of organic acids such as acetate and lactate and it is then dried and calcined at temperatures of at least 160°C. Above and beyond this, the invention concerns a catalyst and a process for its preparation for



the production of vinyl acetate monomer which can be obtained by a gaseous phase reduction with a forming gas [Formiergas] at temperatures between 350 and 550°C.

## **Description**

The present invention concerns a support catalyst for producing vinyl acetate monomer (VAM) which contains palladium, gold and alkali compounds as catalytically active components on a support made of silicon dioxide, aluminosilicate or aluminum oxide as well as a process for its preparation and its application.

Support catalysts containing gold, palladium and alkali compounds are used for producing vinyl acetate. For this purpose ethene, acetic acid and molecular oxygen or air are reacted in the gaseous phase, if necessary with the addition of inert gases at temperatures between 100 and 250°C and at ordinary or increased pressure in the presence of the support catalyst.

Such a production process is described in patents DE 16 68 088 and US 4 048 096. These patents also disclose a process for preparing support catalysts containing gold, palladium and alkali compounds. Depending on the embodiment, catalysts are obtained with homogeneous noble metal distribution over the cross section of the support and with a more or less pronounced shell profile.

These catalysts are usually obtained by impregnating the supports with a basic solution and a solution containing gold and palladium salts and the impregnations occur simultaneously or in succession, with or without intermediate drying. The support is then washed in order to remove any portions of chloride possibly present. Before or after the washing the insoluble noble metal compounds precipitated onto the support are reduced. The catalyst precursor obtained in this way is dried and in order to activate the catalyst it is impregnated with alkali acetates or

alkali compounds which under the reaction conditions during production vinyl acetate monomer are converted partly or completely into alkali acetates. Preferred alkali compounds are potassium compounds, especially potassium acetate.

The reduction of the catalyst may be undertaken in the aqueous or in the gaseous phase. Formaldehyde or hydrazine, for example are well suited for reduction in the aqueous phase. The reduction in the gaseous phase may be undertaken with hydrogen or forming gas (95 vol.-%  $N_2$  + 5 vol.-%  $H_2$ ) or ethene. According to EP 0 634 209 the reduction occurs with hydrogen at temperatures between 40 and 260°C, preferably between 70 and 200°C. Frequently, however the catalyst is only reduced with ethene after activation with alkali acetate directly in the production reactor.

In the production process the catalyst is first slowly charged with reactants. During this start-up phase the activity of the catalyst increases and usually reaches its final level only after days or weeks.

The problem of the present invention is to indicate a support catalyst for the production of vinyl acetate monomer which with identical or improved selectivity has a higher activity than conventional catalysts do. Furthermore a process is to be indicated for preparing the catalyst.

This problem is solved by a support catalyst which contains palladium, gold and alkali acetate as catalytically active components on a support made of silicon dioxide, aluminosilicate or aluminum oxide. The catalyst contains at least one element from the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System of elements.

The catalyst can be prepared based on processes known from the prior art. The additional elements are introduced here into the support by means of a pretreatment of the support. This

pretreatment, in the following also called modification, consists of an impregnation of the support with salts which as cations contain elements of the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System and as anions they contain elements of the group VIIA or complex anions such as nitrate, sulfate, carbonate or anions of organic acids such as acetate and lactate. Organometallic compounds may also be used for the impregnation, especially alcoholates or other precursors of these elements. The pretreated support is then dried and calcined at temperatures of at least 160°C.

It has proven to be advantageous to precoat the supports by pretreatment with the cations in an amount of 0.1 to 25 wt.-% with respect to the weight of the support. It is preferred using cations from the groups IIIA and IVB of the Periodic System of elements, especially aluminum, zirconium or titanium in the form of their water-soluble salts (acetates, nitrates, chlorides). The supports may be pretreated with individual cations or with any desired combinations of cations from the said groups of the Periodic System.

Silicon dioxide, aluminosilicates or aluminum oxide are suitable as support material for the catalyst. The silicon dioxide may be a precipitated silicic acid or a so-called pyrogenic silicic acid obtained by flame hydrolysis of silicon tetrachloride. It is important that the catalyst supports retain their mechanical strength under the reaction conditions of the catalytic process, especially under the effect of acetic acid. Advantageously such support materials are those which have a specific surface greater than 10 m<sup>2</sup>/g, especially a specific surface of 50-250 m<sup>2</sup>/g.

The catalyst supports may be present as extruded articles, tablets, rings or in other shapes common for solid bed catalysts. The external dimensions usually lie within the range between 2 and 15 mm. In the case of pyrogenic silicic acid those extruded articles described in DE 38 03

895 C1 and DE 39 12 504 A1 are suitable, for example.

After drying and calcining the pretreated catalyst supports they are impregnated with a solution containing palladium and gold. Simultaneous with the solution containing noble metal or in any desired sequence after one another the catalysts may be impregnated with a basic solution which may contain one or several basic compounds. The basic compound or compounds serve to convert the palladium and gold into their hydroxides.

The compounds in the basic solution may consist of alkali hydroxides, alkali bicarbonates, alkali carbonates, alkali silicates or mixtures thereof. Preference is given to potassium hydroxide and sodium hydroxide.

Palladium chloride, sodium or potassium palladium chloride or palladium nitrate may be used as palladium salts, for example for preparing the solution containing noble metals. Gold(III) chloride and tetrachloroauric(III) acid are suitable as gold salts. It is preferred starting with potassium palladium chloride or sodium palladium chloride and tetrachloroauric acid.

The impregnating of the support with the basic solution affects the deposition of the noble metals in the support material. The basic solution may either be brought into contact with the catalyst support simultaneously with the noble metal solution or in any desired sequence with this solution. In a sequential impregnation of the support with the two solutions an intermediate drying may be undertaken after the first impregnation step.

It is preferred impregnating the catalyst supports first with the basic compound. The subsequent impregnation with the solution containing palladium and gold results in the precipitation of palladium and gold in a surface shell on the catalyst supports. The reverse sequence of the impregnations generally results in a more or less homogeneous distribution of

the noble metals over the cross section of the catalyst supports. When the process is carried out properly, however, even with a reverse impregnation sequence, catalysts with defined shells are obtained (see, for example US 4 048 096). Catalysts with homogeneous or almost homogeneous noble metal distribution generally have a lower activity and selectivity.

Catalysts with shell thicknesses of less than 1 mm, preferably about less than 0.5 mm are especially well suited. The shell thickness is affected by the amount of basic compound applied to the support material relative to the desired amount of noble metals. The higher this ratio is, the lower will be the thickness of the shell which is formed. The amount ratio of basic compounds to noble metal compounds necessary for the desired shell thickness depends on the nature of the support material and also on the selected basic compound and the noble metal compounds. The required amount ratio is advantageously ascertained by a few preliminary experiments. The resulting shell thickness can be ascertained in a simple way by cutting the catalyst particles open.

The minimum required amount of basic compound appears from the stoichiometrically calculated amount of hydroxide ions necessary for converting palladium and gold into hydroxides. As a guideline it can be said that the basic compound for a shell thickness of 0.5 mm has to be applied in a 1 to 10-fold stoichiometric excess.

The pore volume impregnation process is used to coat the catalyst supports with the basic compounds and noble metal salts. If work is done with intermediate drying, the volumes of the two solutions are selected in such a way that they correspond roughly at any given time to 90 to 100% of the absorption capacity of the support material. If the intermediate drying is omitted, then the sum of the individual volumes of the two impregnation solutions has to correspond to

the above condition and the individual volumes may be in a ratio of 1:9 to 9:1 to each other. It is preferred using a volume ratio of 3:7 to 7:3, especially 1:1. In both cases it is preferred using water as solvent. However, suitable organic or aqueous-organic solvents may also be used.

The reaction of the noble metal salt solution with the basic solution into insoluble noble metal compounds takes place slowly and is generally only finished after 1 to 24 hours, depending on the method of preparation. Afterwards the water-insoluble noble compounds are treated with reduction agents. A wet reduction may be carried out, for example with aqueous hydrazine hydrate or a gaseous phase reduction with hydrogen, ethene or even methanol vapors. The reduction may occur at normal temperature or increased temperature and at normal pressure or increased pressure. It is preferred using a wet reduction with aqueous hydrazine hydrate or a gaseous phase reduction with forming gas.

Before or after the reduction of the noble metal compounds the chloride possibly present on the support is removed by a thorough washing. After the washing the catalyst should contain less than 500, better less than 200 ppm of chloride.

The catalyst precursor obtained after reduction is dried and then impregnated with alkali acetates or alkali compounds which are converted completely or partly into alkali acetates under the reaction conditions in the production of vinyl acetate monomer. It is preferred impregnating with potassium acetate. Here again it is preferred using pore volume impregnation, that is to say, the required amount of potassium acetate is dissolved in a solvent, preferably water whose volume corresponds approximately to the absorption capacity of the applied support material for the selected solvent. This volume is roughly equal to the total pore volume of the support material.

The finished catalyst is then dried to a residual moisture content of less than 2%. The drying may occur in the air, optionally also under nitrogen as inert gas.

For the synthesizing of vinyl acetate monomer it is advantageous to coat the catalyst with 0.3 to 4, preferably 0.5 to 3 wt.-% palladium, 0.1 to 2, preferably 0.2 to 1.5 wt.-% gold and 1 to 10, preferably 3.5 to 10 wt.-% potassium acetate, at any given time with respect to the weight of the applied support. In the case of catalyst supports with a bulk density of 500 g/l these concentration indications correspond to volume-related concentrations of 1.5 to 20 g/l of palladium, 0.5 to 10 g/l of gold and 5 to 50 g/l of potassium acetate. In order to produce the impregnation solutions the corresponding amounts of palladium and gold compounds are dissolved in a volume of water which corresponds to roughly 90 to 100% of the water absorption capacity of the applied support material.

One proceeds in the same way in the producing of the basic solution.

The pore volume impregnation is also used in the pretreatment of the catalyst supports based on the invention with the said cations. Afterwards the catalyst supports are dried at increased temperatures and calcined at temperatures of 160 to 800, preferably 170 to 700°C.

The catalysts applied to the pretreated supports have a higher activity during the preparation of vinyl acetate than conventional catalysts do. Above and beyond this, an improved noble metal adhesion is observed in the pretreated catalysts. When using catalyst supports that have not been pretreated noble metal losses occur during the washing of the chlorides after the noble metal compounds are reduced. Losses are typically about 10% for gold and about 6% for palladium. In contrast to this, gold losses are reduced to about 6% and palladium losses to only about 3% if the catalyst supports are pretreated on the basis of the invention.



In a surprising way, an increased separate grain strength is also observed in the catalysts of the invention. In the support catalysts of the invention it is at 70 N (Example 2) or 78 N (Example 1), whereas the conventionally prepared support catalysts only have an individual grain strength of about 48 N (Comparison Example 1).

The dispersion of noble metal is also improved in the catalysts of the invention. Thus, for example, in the catalysts of the invention a CO value (CO absorption by CO pulse-chemisorption) of 0.186 ml of CO/g of catalyst (Example 1) is measured as the scale of measurement for the noble metal dispersion, whereas the CO value in conventional catalysts is only 0.158 ml of CO/g of catalyst (Comparison Example 1). The reason for the improved dispersion of the catalytically active noble metals could be the observation that the specific surface of the pretreated catalyst supports of the invention is not reduced by the impregnation with the basic solution, especially with caustic soda solution or potassium hydroxide solution. On the other hand, the supports not pretreated, to a degree, show a drastic reduction of the specific surface under the effect to the basic solution. A corresponding reduction of the noble metal dispersion of the catalysts is related to this.

A further advantageous embodiment of the invention is obtained if the catalyst is reduced at increased temperatures in the gaseous phase with a hydrogen-containing gas. The gaseous phase reduction of catalysts for synthesizing vinyl acetate monomer is already well known. However, it is undertaken at relatively low temperatures. For example, US 4 370 492 prescribes a reduction at temperatures between 40 and 260, preferably between 70 and 200°C.

In a surprising way it turned out that catalysts which are reduced with forming gas in the temperature range between 300 and 550, preferably between 350 and 500°C have clearly higher

activities for the synthesizing of vinyl acetate monomer with simultaneously increased selectivity. This is also especially true for catalysts whose supports were not pretreated with cations.

### **Comparison Example 1**

A conventional palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared on the aluminosilicate support KA 160 from Suedchemie. The support particles are spherical with a diameter of about 5 mm and they have a specific surface of 160 to 175 m<sup>2</sup>/g, a bulk density of 600 g/l and a total pore volume of 0.68 cm<sup>3</sup>/g. The concentrations of the impregnation solutions were selected in such a way that the finished catalyst contained 3.3 g of palladium, 1.5 g of gold and 30 g of potassium acetate per liter of bulk volume of the catalyst support which corresponded to a concentration of 0.55 wt.-% palladium, 0.25 wt.-% gold and 5 wt.-% potassium acetate with respect to the weight of the applied support.

In a first step the supports were initially impregnated with a solution of potassium hydroxide. The potassium hydroxide concentration of the solution was measured in such a way that after the impregnation there was a stoichiometric excess of potassium hydroxide of 620% on the support.

After the catalyst supports were dried they were impregnated with an aqueous solution of tetrachloroauric acid and potassium-palladium chloride. After 20 hours the insoluble noble metal compounds were reduced for a period of four hours in the aqueous phase with hydrazine hydrate. Afterwards the catalyst supports were washed until they were free of chloride and dried before they were impregnated with a potassium acetate solution and dried again. Before the

impregnation with potassium acetate the specific surface of the catalyst, based on DIN 66 132, was only 60-70 m<sup>2</sup>/g. Thanks to the impregnation or activation with potassium acetate the specific surface of the catalyst decreased to 41 m<sup>2</sup>/g.

The CO adsorption of the catalyst before activation was 0.158 ml of CO/g of catalyst. The breaking strength or the individual particle strength or compressive strength of the activated catalyst was determined to be 48 N (with a radial measurement). The thickness of its external shell containing noble metal was 0.3 mm.

**Example 1:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 1. However, the catalyst supports were impregnated beforehand with aluminum chloride. Aluminosilicate supports KA 160 from Suedchemie were again used as catalyst supports.

For this purpose an aqueous solution of aluminum chloride hydrate was applied whose concentration was measured in such a way that 0.11 mole of aluminum chloride hydrate was present per 200 g of support material. After this impregnation step, the catalyst supports were dried and calcined at 150-180°C for a period of two hours.

Prior to impregnation with potassium acetate the specific surface of the catalyst was still 140-150 m<sup>2</sup>/g. By activation with potassium acetate the specific surface of the catalyst dropped to 94 m<sup>2</sup>/g.

The CO adsorption of the catalyst prior to activation was 0.188 ml of CO/g of catalyst. The breaking strength of the activated catalyst was determined to be 78 N. Its outer shell

containing noble metal had a thickness of 0.3 mm.

### **Example 2:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 1. However, the catalyst support was impregnated beforehand according to the invention with zirconium acetate. Aluminosilicate support KA 160 from Suedchemie was used as catalyst support.

An aqueous solution of zirconium acetate was applied whose concentration was measured in such a way that 0.11 mole of zirconium acetate was present per 200 g of support material. After this impregnation step the catalyst support was dried and calcined at 150-180°C for a period of two hours. Otherwise the catalyst was prepared as described in Comparison Example 1.

Before the impregnation with potassium acetate the specific surface of the catalyst was still 140 m<sup>2</sup>/g. By impregnation with potassium acetate the specific surface of the catalyst was reduced to 94 m<sup>2</sup>/g.

The CO adsorption of the catalyst before activation with potassium acetate was 0.168 ml of CO/g of catalyst. The breaking strength of the activated catalyst was 70 N. Its outer shell containing noble metal had a thickness of 0.3 mm.

### **Comparison Example 2:**

A conventional palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared analogous to Comparison Example 1 on a catalyst support made of pyrogenic silicic acid (AEROSIL support 350 from Degussa; specific surface 180 m<sup>2</sup>/g; bulk density 490 g/l; total pore volume 0.8 cm<sup>3</sup>/g;

tablets 6 mm in diameter and 5.5 mm high). The concentration of impregnation solutions was selected in such a way that the finished catalyst contained 2.71 g of palladium, 1.23 g of gold and 24.6 g of potassium acetate per liter of bulk volume of the catalyst support. This corresponded to a concentration of 0.55 wt.-% Pd, 0.25 wt.-% Au and 5.0 wt.-% potassium acetate with respect to the weight of the individual support material. Otherwise the catalyst was prepared as described in Comparison Example 1.

The CO adsorption of the catalyst before activation was 0.144 ml of CO/g of catalyst. Its shell thickness was determined to be 0.5 mm.

### **Example 3:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 2. However, the catalyst support was impregnated beforehand on the basis of the invention with aluminum chloride hydrate. The impregnation was undertaken with aluminum chloride hydrate as described in Example 1. The support of Comparison Example 2 prepared from pyrogenic silicic acid was used as catalyst support.

The CO adsorption of the catalyst before activation with potassium acetate was 0.314 ml of CO/g of catalyst.

### **Application Example 1:**

Activity and selectivity of the catalysts of the preceding examples were measured during a long-term test lasting for a period of 200 hours. The activity of the catalysts increases continuously during the forming phase which may amount to several hours or days, and only after the end of this phase does it reach a constant value. The measurement values indicated in

Table 1 were obtained only after the end of the given forming phase.

As a test the catalysts of Comparison Examples 1 and 2 as well as Examples 1 and 3 were studied in a flow pipe reactor heated with oil (reactor length 800 mm, internal diameter 24.8 mm) at normal pressure and a space velocity (GHSV = gas hourly space velocity) of  $400 \text{ h}^{-1}$  with the following gas composition: 76.0 vol.-% ethene, 18.0 vol.-% acetic acid, 6.0 vol.-% oxygen.

Depending on the activity and selectivity of the catalysts the reactor temperature was adjusted within the temperature range of 130-145°C in such a way that the temperature in the middle of the catalytic bed was between 150 and 160°C.

The reaction products were condensed in the reactor outlet and were studied by means of gas chromatography for their composition. By way of a scale of measurement for the activity of the catalyst the space-time yield of the catalyst was determined in grams of vinyl acetate monomer per hour and liter of a catalyst volume ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{l}_{\text{cat}})$ ) or in grams of vinyl acetate monomer per hour and kilogram of catalyst ( $\text{g VAM}/(\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{cat}})$ ). Carbon dioxide which is formed especially by combustion of ethene was measured in the exhaust gas of the reactor and referred to for evaluation of the catalyst selectivity.

The test results are listed in Table 1 for the catalysts E1, E2 and E3 prepared on the pretreated catalyst supports in comparison to the catalysts prepared on catalyst supports not pretreated (comparison catalysts) CE1 and CE2.

Table 1

Catalyst	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{cat}}} \right]$	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> in the effluent [vol.-%]	Catalyst temperature [°C]
CE 1	49.2	76.2	1.1	159

E1	64.7	100.3	1.7	155
E2	53.7	83.3	1.5	155
CE 2	48.4	98.3	1.2	155
E 3	58.8	119.3	1.4	152

The examples show that the catalysts of the invention make possible a clearly increased space-time yield of vinyl acetate monomer with comparable formation of CO<sub>2</sub>.

The catalyst on the support made of modified pyrogenic silicic acid (Example 3) has a clearly higher weight-relative space-time yield than the catalysts on the support made of modified alumino-silicate KA 160 (Examples 1 and 2). The catalyst of Example 3, above and beyond this, is more selective than the corresponding catalyst of Example 1 is.

### **Comparison Example 3:**

A conventional palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared on the alumino-silicate support KA 160. The concentration of the impregnation solutions was selected in such a way that the finished catalyst contained 3.3 g of palladium, 1.5 g of gold and 30 g of potassium acetate per liter of bulk volume of the catalyst support. This corresponded to a concentration of 0.55 wt.-% palladium, 0.25 wt.-% gold and 5.0 wt.-% potassium acetate with respect to the weight of the applied support.

In a first step the support was initially impregnated with a basic solution of sodium hydroxide in water. The volume of the aqueous NaOH solution corresponded to 50% of the water absorption of the dry support. After the impregnation with sodium hydroxide the support was directly impreg-nated without intermediate drying with an aqueous noble metal solution of sodium-palladium chloride and tetrachloroauric acid whose volume also corresponded to 50% of



the water absorption capacity of the dry support material.

After a waiting time of 1.5 hours for the purpose of hydrolyzing the noble metal compounds the support particles were washed until they were free of chlorine.

The catalyst was dried and as described in EP 0 634 209 it was reduced at 150°C in the gaseous phase with forming gas. Afterwards the catalyst was impregnated with an aqueous potassium acetate solution and again dried. The drying was carried out in the gaseous phase with nitrogen.

The concentration of the basic solution of sodium hydroxide was measured in such a way that a shell 0.3 mm thick containing noble metal formed on the support particles.

#### **Comparison Example 4:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 3. The aluminosilicate support KA 160 was used as catalyst support. In contrast to Comparison Example 2, however, the catalyst was not reduced with forming gas in the gaseous phase, rather it was reduced with hydrazine in the aqueous phase.

#### **Comparison Example 5:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 3. The aluminosilicate support KA 160 was used as catalyst support. In contrast to Example 3, however, the catalyst was not reduced with forming gas, rather it was reduced with ethene in the gaseous phase at 150°C.

#### **Example 4:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared as described in Comparison Example 3. Aluminosilicate support KA 160 was used as catalyst support. In contrast to Comparison Example 3, the catalyst was not reduced, however at 150°C, rather at 450°C with forming gas in the gaseous phase.

### **Application Example 2:**

Activity and selectivity of the catalysts of Comparison Examples 3, 4 and 5 and Example 4 were measured during a test over a period of 24 hours.

The catalysts were tested in a flow-pipe reactor heated with oil (reactor length 710 mm, internal diameter 23.7 mm) at normal pressure and at a space-velocity (GHSV) of 400 h<sup>-1</sup> with the following gas composition: 75 vol.-% ethene, 16.6 vol.-% acetic acid, 8.3 vol.-% oxygen. The catalysts were studied in the temperature range of 120 to 165°C, measured in the catalyst bed.

The reaction products were analyzed in the reactor outlet by means of on-line gas chromatography. As a scale of measurement for the activity of the catalyst the space-time yield of the catalyst was determined in grams of vinyl acetate monomer per hour and liter of catalyst volume (g VAM/(h • l<sub>cat</sub>)) or in gram of vinyl acetate monomer per hour and kilogram of catalyst (g VAM/h • kg<sub>cat</sub>)). Carbon dioxide which is formed especially due to combustion of ethene was also determined and it was used as point of reference for evaluating the selectivity of the catalyst.

The examination results on the catalysts of Comparison Examples 3, 4 and 5 as well as Example 4 are illustrated in Table 2.

Table 2

--	--	--	--	--

Catalyst	Activity [g VAM] [h • l <sub>cat</sub> ]	Activity [g VAM] [h • kg <sub>cat</sub> ]	CO <sub>2</sub> in the effluent [vol.-%]	Catalyst temperature [°C]
CE 3	24.5	38.0	0.81	156
CE 4	57.2	88.6	3.76	155
CE 5	94.7	146.8	4.44	155
E 4	108.8	168.6	3.33	153

Example 4 shows that the catalyst reduced at 450°C with forming gas makes possible a clearly increased space-time yield of vinyl acetate monomer.

If the catalyst is reduced with forming gas in the gaseous phase at 150°C as described in Comparison Example 3, then there only turns out to be a very low space-time yield of vinyl acetate monomer. The reduction in the liquid phase with hydrazine (Comparison Example 4) or with ethene in the gaseous phase at 150°C (Comparison Example 5) results in catalysts with a clearly improved space-time yield of vinyl acetate monomer. If the catalyst is now reduced at 450°C in the gaseous phase with forming gas as described in Example 4, then the space-time yield of vinyl acetate monomer surprisingly can be clearly increased again. In comparison to the less selective catalysts from Comparison Examples 4 and 5, the selectivity could be clearly increased also.

#### **Comparison Example 6:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 was prepared as described in Example 4. However, the catalyst support was impregnated beforehand with lanthanum nitrate.

For this purpose an aqueous solution of lanthanum nitrate was used whose concentration

was measured in such a way that 0.11 mole of lanthanum nitrate was present per 200 g of support material. After this impregnation step the catalyst support was dried and calcined for a period of two hours at 150-180°C.

#### **Comparison Example 7:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 was prepared as described in Comparison Example 6. Instead of lanthanum nitrate the catalyst support was pretreated with bismuth chloride.

#### **Example 5:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 was prepared as described in Comparison Example 6. Instead of lanthanum nitrate the catalyst support was pretreated with titanium(III) chloride.

#### **Example 6:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared on aluminosilicate support KA 160 as described in Comparison Example 6. Instead of being pretreated with lanthanum nitrate the catalyst support was pretreated with zirconium acetate.

The catalysts of Examples E4 and E6 and Comparison Examples CE6 and CE7 were tested for activity and selectivity as described in Application Example 2. The test results are compiled in Table 3.

Table 3

Catalyst	Activity [g VAM]	Activity [g VAM]	CO <sub>2</sub> in the effluent	Catalyst temperature
----------	---------------------	---------------------	------------------------------------	-------------------------

	$[h \cdot l_{cat}]$	$[h \cdot kg_{cat}]$	[surface-%]	[°C]
E 4	108.8	168.6	3.33	153
CE 6	53.7	83.2	1.41	147
CE 7	65.9	102.1	1.04	145
E 5	109.1	169.1	2.60	155
E 6	111.5	172.8	2.04	139

In Table 3 the catalyst temperatures are indicated at which the catalysts in each case gave the maximum space-time yield.

The catalysts of Comparison Example 6 (lanthanum-modified catalyst support) and of Comparison Example 7 (bismuth-modified catalyst support) show considerably poorer performance data than do the catalysts of Examples E4 and E6. The catalysts of Example 5 (titanium-modified catalyst support) and of Example 6 (zirconium-modified catalyst support) are somewhat more active and selective than the catalysts of Example 4 on the unmodified catalyst support. The catalysts of Example 6 (zirconium-modified catalyst support) give the highest space-time yield with a comparatively very low temperature of 139°C.

#### **Example 7:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 from Example 4 was prepared. In contrast to the catalyst of Example 4, the catalyst in the present case is prepared however with a noble metal content of 1.2 wt.-% palladium, 0.5 wt.-% gold and 5 wt.-% potassium acetate.

#### **Example 8:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 was

prepared based on Example 4.

In contrast to the catalyst of Example 4, the catalyst in the present case was prepared with a noble metal content of 1.2 wt.-% palladium, 0.5 wt.-% gold and 5 wt.-% potassium acetate. In addition the catalyst support was impregnated with zirconium acetate as described in Example 2 prior to being coated with noble metal.

#### **Example 9:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst on aluminosilicate support KA 160 was prepared on the basis of Example 8.

In contrast to Example 8, the catalyst support was pretreated with aluminum chloride hydrate as described in Example 1.

In Table 4 the test results are shown for the catalysts prepared on the pretreated or modified catalyst supports in comparison to the catalysts of Example 7 prepared on the catalyst support not pretreated. The catalysts were studied as described in Application Example 2.

Table 4

Catalyst	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{cat}}} \right]$	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> in the effluent [surface-%]	Catalyst temperature [°C]
E 7	122.5	189.9	3.3	144
E 8	129.0	200.0	3.3	143
E 9	135.7	210.3	3.5	148
	145.5	225.5	5.6	155

Examples 8 and 9 also show that catalysts on modified catalyst supports with comparable selectivity have a clearly increased space-time yield.

**Example 10:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared based on Example 4. A support made of pyrogenic silicic acid as in Comparison Example 2 was used as catalyst support. In contrast to the catalyst of Example 4, the catalyst in this case was prepared with a noble metal concentration of 1.2 wt.-% palladium, 0.5 wt.-% gold and 5 wt.-% potassium acetate.

**Example 11:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared based on Example 10.

In contrast to Example 10, the catalyst support was impregnated with zirconium acetate as described in Example 2 prior to being coated with noble metal.

**Example 12:**

A palladium-gold-potassium acetate catalyst was prepared on the basis of Example 11.

In contrast to the catalyst of Example 11, the catalyst support was dried and calcined after the pretreatment with zirconium acetate, not at 150 to 180°C, but rather initially it was dried at 120°C and then calcined at 400°C for a period of one to two hours.

Table 5 shows the test results of the catalysts prepared on pretreated catalyst supports in comparison to the catalyst of Example 10 prepared on a catalyst support not pretreated. The catalysts were studied as described in Application Example 2.

Table 5

Catalyst	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{l}_{\text{cat}}} \right]$	Activity $\left[ \frac{\text{g VAM}}{\text{h} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}} \right]$	CO <sub>2</sub> in the effluent [surface-%]	Catalyst temperature [°C]



E 10	83.2	168.9	2.00	135
E 11	103.9	210.9	1.93	133
E 12	107.8	218.8	1.81	132

The catalyst test results in Table 5 show that the catalysts of Examples 11 and 12 on modified catalyst supports in comparison to the catalyst of Example 10 on an unmodified catalyst support have a clearly higher activity as well as a lower CO<sub>2</sub> formation and consequently a higher selectivity.

#### **Example 13:**

In the following examples AEROSOL support 350 from Degussa (see Comparison Example 2) was modified by impregnation with various titanium and zirconium compounds.

For the modification of 100 g of supports with 1.5 wt.-% titanium 33 g of a 15% titanium chloride solution (TiCl<sub>3</sub>) was diluted with water to 80 ml corresponding to the pore volume of the support material. The support material was impregnated with this solution.

After reacting for 30 minutes, the support was dried at 100°C for three hours in a drying cabinet and then calcined in a furnace at 600°C for a period of four hours.

#### **Example 14:**

For the modification of 100 g of supports with 4 wt.-% titanium 85.93 g of a 15% titanium chloride solution was diluted with water to 80 ml and distributed over the support in order to impreg-nate the support.

After 30 minutes of reaction time the support was dried at 100°C for three hours in a drying cabinet and then calcined in a furnace at 600°C for a period of four hours.

**Example 15:**

For the modification of 100 g of support with 5 wt.-% titanium 35.5 g of tetrabutoxytitanium ( $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$ ) was diluted with butanol to 80 ml and distributed over the support.

After 30 minutes of reaction time, the support was dried at 100°C for three hours in a drying cabinet and then calcined in a furnace at 600°C for a period of four hours.

**Example 16:**

For the modification of 100 g of support with 5 wt.-% zirconium 21.03 g of tetrabutoxy-zirconium (IV) was diluted with butanol to 80 ml and distributed over the support.

After 30 minutes of reaction time the support was dried at 100°C for three hours in a drying cabinet and then calcined in a furnace at 600°C for a period of four hours.

**Example 17:**

For the modification of 100 g of support with 8 wt.-% zirconium 28.23 g of zirconyl chloride ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in 62.37 g of water and distributed over the support.

After reacting for 30 minutes, the support was dried over night in a drying cabinet at 120°C and then calcined in a furnace at 500°C for a period of three hours.

The compressive strength of the support particles prior to modification amounted to 101 N (radial measurement). After modification with 8 wt.-% zirconium the compressive strength was 140 N.

**Example 18:**

100 g of support was modified as described in Example 17 with 8 wt.-% zirconium. For the testing of the effect of the calcination temperature on the increase of the compressive strength of the support particles one third of the support particles was calcined for three hours at 200°C, an additional third was calcined for three hours at 400°C and the last third was calcined at 600°C for three hours.

The compressive strength of these support particles was 123 N (calcination at 200°C), 153 N (calcination at 400°C) and 148 N (calcination at 600°C).

#### **Example 19:**

The zirconium concentration of the support of Example 17 was to be further increased by means of renewed impregnation. For this purpose 8.9 g of zirconyl chloride ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in 7.23 g of water and then impregnated with 14.95 g of the support. Thanks to this the zirconium concentration of the support was increased to 21.1 wt.-%.

After 30 minutes of reaction time the support was dried overnight in a drying cabinet at 120°C and then calcined in a furnace at 500°C for a period of three hours.

The compressive strength of the support particles modified with 21.1 wt.-% was 163 N.

#### **Patent Claims**

1. Support catalyst for the production of vinyl acetate monomer containing as catalytically active components palladium, gold and alkali acetate on a support made of silicon dioxide, alumino-silicate or aluminum oxide, characterized by the support containing additionally at least one element from the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System of elements.

2. Support catalyst of claim 1, characterized by the additional elements being present in a concentration of 0.1 to 25 wt.-% with respect to the weight of the support.

3. Support catalyst of claim 2, characterized by the additional elements being aluminum, zirconium and/or titanium.

4. Process for preparing a support catalyst for the production of vinyl acetate monomer by impregnating the support with a basic solution and a solution containing gold and palladium salts and the impregnation occurs simultaneously or sequentially, with or without intermediate drying, washing the support in order to remove any possible portions of chloride present and reducing the insoluble compounds precipitated onto the support before or after washing, drying the catalyst precursor obtained this way and impregnating with alkali acetates or alkali compounds which are partly or completely converted into alkali acetates under the reaction conditions during the production of vinyl acetate monomer, characterized by impregnating the support in a pretreatment with salts which contain as cations elements of the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System and as anions elements of the group VIIA or complex anions such as nitrate, sulfate, carbonate or anions of organic acids such as acetate and lactate or impregnating with organometallic compounds, especially alcoholates of these elements, drying at increased temperatures and then calcining at temperatures of 160 to 800°C.

5. Process of claim 4, characterized by precoating the support by pretreatment with the cations in an amount of 0.1 to 25 wt.-% with respect to the weight of the support.

6. Process of claim 4 or 5, characterized by carrying out the reduction in the forming gas at temperatures between 300 and 550, preferably between 350 and 500°C.

7. Support catalyst for the production of vinyl acetate monomer containing as

catalytically active components palladium, gold and alkali acetate on a support made of silicon dioxide, alumino-silicate or aluminum oxide, obtainable by impregnating the support with a basic solution, a solution containing gold and palladium salts and the impregnation occurs simultaneously or in succession, with or without intermediate drying, washing the support in order to remove any portions of chloride possibly present and reducing the insoluble compounds precipitated on the support before or after washing, drying the catalyst precursor obtained in this way and impregnating with alkali acetates or alkali compounds which are completely or partly converted into alkali acetates under the reaction conditions in the production of vinyl acetate monomer, characterized by carrying out the reduction in the forming gas at temperatures between 350 and 550, preferably between 350 and 500°C.

8. Process for preparing a support catalyst for the production of vinyl acetate monomer containing as catalytically active components palladium, gold and alkali acetate on a support made of silicon dioxide, aluminosilicate or aluminum oxide by impregnating the support with a basic solution, a solution containing gold and palladium salts and the impregnation takes place simultaneously or in succession, with or without intermediate drying, washing the support in order to remove any portions of chloride possibly present and reducing the insoluble compounds precipitated onto the support before or after washing, drying the catalyst precursor obtained in this way and impregnating with alkali acetates or alkali compounds which are converted completely or partly into alkali acetates under the reaction conditions during the production of vinyl acetate mono-mer, characterized by the fact that the reduction is carried out in the forming gas at temperatures between 350 and 550, preferably between 350 and 500°C.

9. Application of catalysts of one of the above claims for the production of vinyl acetate

monomer by reaction of ethylene, acetic acid and oxygen on the catalyst in the gaseous phase at increased pressure.

10. Molded catalyst support made of silicon dioxide, aluminosilicate or aluminum oxide, characterized by the support containing at least one element from the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System of elements in an amount of 0.1 to 25 wt.-% with respect to the weight of the support.

11. Process for preparing a molded catalyst support based on claim 10, characterized by impregnating the catalyst support with salts which contain as cations elements of the groups IA, IIA, IIIA and IVB of the Periodic System and as anions elements of the group VIIA or complex anions such as nitrate, sulfate, carbonate or anions of organic acids such as acetate and lactate or with organometallic compounds, especially alcoholates of these elements, drying at increased temperature and then calcining at temperatures of 160 to 800°C.

European Search Report: Ansprueche = claims, Anspruch = claim, Spalte = column, Zeile = line